

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-058356  
 (43)Date of publication of application : 14.03.1988

(51)Int.CI. G03G 9/08

(21)Application number : 61-201830  
 (22)Date of filing : 29.08.1986

(71)Applicant : MITA IND CO LTD  
 (72)Inventor : MAEKAWA KOJI  
 MATSUNOBU KENICHI  
 FUJIE NAOKA

## (54) HEAT-FIXABLE TONER FOR HIGH-SPEED COPYING

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve blocking resistance, fixability, and development characteristics by dispersing a pigment into a styrene-acrylic resin specified in composition and preparing a heat-fixable toner having specified melt viscosity-temperature characteristics.

**CONSTITUTION:** The heat-fixable toner for high-speed copying is manufactured by copolymerizing styrene, (meth) acrylate, and an ethylenically unsaturated carboxylic acid or its anhydride, and kneading the obtained styrene-acrylic resin having an acid value of 0.2W30. The toner having the melt viscosity- temperature characteristics satisfying expression I and II [ $\zeta$  is the melt viscosity of the composition (poise) and T is temperature ( $^{\circ}$  C)] measured with a flow tester at 110W130 $^{\circ}$  C is manufactured, cooling and pulverizing the kneaded composition.

$$\log \eta \leq -0.074 T + 14.93$$

$$\log \eta \geq -0.081 T + 12.40$$

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



219950362895072809

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特許公報 (B2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-72809

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)8月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 03 G 9/087

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

G 03 G 9/08

325

発明の数1(全5頁)

(21) 出願番号 特願昭61-201830

(22) 出願日 昭和61年(1986)8月29日

(65) 公開番号 特開昭63-58356

(43) 公開日 昭和63年(1988)3月14日

(71) 出願人 99999999

三田工業株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

(72) 発明者 前川 幸二

大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三  
田工業株式会社内

(72) 発明者 松延 健一

大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三  
田工業株式会社内

(72) 発明者 藤江 尚香

大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三  
田工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 郁男

審査官 菅野 芳男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高速複写用熱定着性トナー

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性樹脂媒質と該媒質中に分散した顔料との組成物から成る熱定着性トナーにおいて、該熱可塑性樹脂は、(i) スチレン、(ii) アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル及び(iii) エチレン系不飽和カルボン酸又はその無水物を構成单量体とし且つ酸価が0.2乃至30の範囲にあるスチレンーアクリル系樹脂から成るものを行い顔料との組成物の形で、110乃至130°Cの温度範囲内でフローテスターで測定して下記式

$$\log \eta \leq -0.074T + 14.93$$

及び

$$\log \eta \geq -0.061T + 12.40$$

式中、 $\eta$  は組成物の溶融粘度(ポアズ)であり、Tは温度(°C)を表わす

を満足する溶融粘度-温度特性を有することを特徴とす

2

るブロッキング性の改善された高速複写用熱定着性トナー。

【請求項2】前記スチレンーアクリル系樹脂が、メルトイソデックス(ASTM D-1238, 150°C)が10乃至30g/10分、ガラス転移点が50乃至70°C、及び重量平均分子量と数平均分子量との比で表される分子量分布( $\Delta MW/\Delta MN$ )が5乃至30の範囲内にある樹脂から成る特許請求の範囲第1項記載の熱定着性トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## (産業上の利用分野)

本発明は、電子写真用乾式トナーに関するもので、より詳細には、耐ブロッキング性、定着性及び現像特性の組合せに優れた高速複写用熱定着性トナーに関する。

## (従来の技術)

電子写真法における画像形成では、一般に顕電性トナー

10

と磁性キャリアとを混合し、この二成分系組成物を、内部に磁石を備えた現像スリーブに供給してこの組成物から成る磁気ブラシを形成させ、静電潜像を有する感光板にこの磁気ブラシを擦擦せしめることにより、顕電性トナーの像を感光板上に形成させる。感光板上のトナー像を転写紙上に転写させ、次いで熱定着を行って定着画像を得る。

トナー粒子を複写紙上に熱定着するには、熱効率、火災事故防止及び定着操作の点で、ローラによる加熱圧着方式が有利であるが、定着ローラ表面とトナー粒子像とが加熱下及び加圧下に接触するため、トナー粒子の一部が定着用ローラの表面に付着移転する所謂オフセット現象を生じ、このものが再び複写紙上に転移して、複写紙によごれを生じることが問題となる。これを防止するためには、ローラ表面にシリコンオイル等の離型剤を塗布する方法や、トナー粒子中に低分子量ポリプロピレン等の離型剤を含有させる方が採用されており、更に用いる定着用樹脂についても、分子量、分子量分布、ガラス転移温度、メルトフローレート等について、種々の検討が行われている。

#### (発明が解決しようとする問題点)

電子写真複写の分野では、単位時間当りの複写枚数、即ち複写速度を増大させるようという絶えざる要望があるが、トナーの帶電の安定性と共に、熱定着性が複写速度を支配する重大な律速要因となっている。即ち、高速での熱定着性を向上させるためには、トナー中の定着用樹脂の軟化点を下げ、また定着温度での溶融粘度を低下させることが有効であるが、この場合には貯蔵或いは現像中にトナー粒子相互がブロッキングして流動性低下を生じたり、またトナー粒子中の定着用樹脂が磁性キャリア粒子上にフィルム状に融着する所謂スペントトナー発生の問題を生じる。

このように、熱定着性と耐熱性との両要求を満足させることの困難性に加えて、前述したローラ定着方式では、オフセット現象という問題がある。加熱ローラによるトナー像の定着に際して生ずるオフセット現象等を考えた場合、この原因は次の2つに大別できると思われる。その一つは、トナー粒子が完全に溶融するが、この溶融トナーのローラへの粘着力が溶融トナーの凝集力よりも大きく、その結果としてローラ表面への転移が生ずる場合(ホットオフセット)であり、他の一つは、トナー粒子は加熱ローラ側では溶融されるが、複写紙側では非溶融乃至は非軟化状態であり、その結果としてローラ表面への転移が生ずる場合(コールドオフセット)である。従って本発明は、従来の高速複写用熱定着性トナーにおける上記欠点を解消し、優れた帶電安定性と熱定着性と耐熱性との組合せを有し、しかも前述したホットオフセット及びコールドオフセットも解消された高速複写用熱定着性トナーを提供することを課題とする。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明者等は、トナー用の定着用樹脂として、(i) スチレン、(ii) アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル及び(iii) エチレン系不飽和カルボン酸又はその無水物を構成单量体とし且つ酸価が0.2乃至30の範囲にあるスチレンーアクリル系樹脂から成るものを使用し、顔料との組成物の形で、110乃至130°Cの温度範囲内でフローテスターで測定して下記式

$$\log \eta \leq -0.074T + 14.93$$

及び

$$10 \quad \log \eta \geq -0.061T + 12.40$$

式中、 $\eta$  は組成物の溶融粘度(ポアズ)であり、Tは温度(°C)を表わす  
を満足する溶融粘度-温度特性を有するものを使用すると、上記課題が達成されることを見出した。

#### (作用)

本発明に用いる熱可塑性樹脂は、(i) スチレン、(ii) アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル及び(iii) エチレン系不飽和カルボン酸又はその無水物の多元重合体から成ることが先ず重要である。即ち、スチレンーアクリル系樹脂は、粉碎法によるトナーの製造に適した硬さと適當な柔軟性を有しており、またそのガラス転移点も定着用トナーに適した範囲にあり、電気的性質、耐湿性、負帯電特性にも優れていることから、電子写真用トナーの定着用樹脂に広く使用されているが、本発明においても上記理由からスチレンーアクリル系樹脂を使用する。

用いるスチレンーアクリル系樹脂は、重合体鎖中に組込まれたエチレン系不飽和カルボン酸又はその無水物に基づく酸価が0.2乃至30、特に0.5乃至25の範囲内にあるものでなければならない。この酸価の値が上記範囲よりも低い場合には、負電荷への摩擦帶電性が十分ではなく、一方上記範囲よりも高いと、誘電損失が大となったり、また湿度敏感性が増大する傾向がある。

本発明に用いるスチレンーアクリル系樹脂は、顔料との組成物の形で110乃至130°Cの温度範囲内でフローテスターで測定して、下記式

$$40 \quad \log \eta \leq -0.074T + 14.93 \quad \dots \dots \quad (1)$$

及び

$$\log \eta \geq -0.061T + 12.40 \quad \dots \dots \quad (2)$$

式中、 $\eta$  は組成物の溶融粘度(ポアズ)であり、Tは温度(°C)を表わす。  
を満足する溶融粘度特性を示すものを用いる。

上記式(1)及び(2)の溶融粘度特性を満足することは、温度(T)を110°Cから130°C迄変化させた場合、この温度範囲内の溶融粘度( $\eta$ )の全てが上記式(1)及び(2)で規定される領域内に含まれることを意味する。

添付図面第1図は、種々のスチレンーアクリル系樹脂とカーボンブラックとを100:8.5の重量比で混合したものについての溶融粘度-温度特性を示し、第1表及び第2

5

表は、このとき用いた樹脂の諸特性と、この組成物の溶融粘度とこの組成物を毎分当り1,600cmの高速複写用トナーとして使用したとき、ブロッキングを生じたか、定着不良を生じたか、オフセットを生じたかを調べた結果とを示すものであり、図中、直線(1')は前記式(1)の等号の場合、直線(2')は前記式(2)の場合を夫々示している。

第1表

樹脂	酸価 (KOHmg/g)	MI値 (g/10分)	Tg (°C)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
a	10	15	68	22
b	12	18	60	18
c	18	21	59	18
d	5	28	55	20

第2表

トナー	溶融粘度 (ボアズ)		プロッキ ング性	定着性*	オフセット性
	110°C	130°C			
a	$1.1 \times 10^7$	$7.1 \times 10^6$	○	×	○
b	$2.8 \times 10^6$	$1.2 \times 10^6$	○	○ (88%)	○
c	$1.1 \times 10^6$	$6.9 \times 10^4$	○	○ (95%)	○
d	$2.7 \times 10^6$	$2.3 \times 10^4$	×	○ (99%)	×

\* ( )内は定着率を示し、80%以上が合格

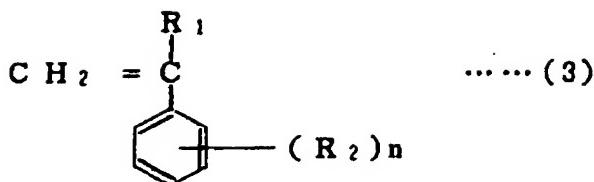
これらの結果からは、直線(1')及び直線(2')で囲まれた領域内の溶融粘度-温度特性を示す組成物から成るトナーでは、良好な高速熱定着性、耐ブロッキング性及び耐オフセット性の組合せが得られることがわかる。即ち、直線(2')よりも下側の領域ではトナー粒子相互のブロッキングを生じる等、耐熱性が不満足であり、また直線(1')よりも上側の領域では高速複写用トナーとしては熱定着性が不十分であることがわかる。また、溶融粘度-温度プロットが本発明のものよりも急な傾斜を示す組成物ではホットオフセットが顕著であり、またこのプロットが本発明のものよりも緩かな傾斜を示す組成物ではコールドオフセットが顕著に生ずることがわかっている。

(発明の好適実施態様)

本発明に用いるスチレンーアクリル系樹脂において、スチレン系単量体としては、下記式

10

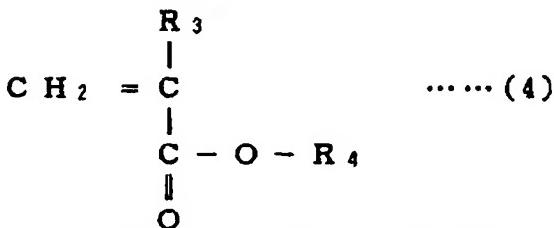
6



式中、 $\text{R}_1$ は水素原子、低級(炭素数4以下)のアルキル基、或いはハロゲン原子であり、 $\text{R}_2$ は低級アルキル基、ハロゲン原子等の置換基であり、 $n$ はゼロを含む2以下の整数である。

で表わされる単量体、例えばスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -クロルスチレン、ビニルキシレン等やビニルナフタレン等を挙げることができる。この中でも、スチレンが好適である。

他方のアクリル系単量体としては、



式中、 $\text{R}_3$ は水素原子または低級アルキル基であり、 $\text{R}_4$ は炭素数18迄のアルキル基である。  
で表わされる単量体、例えばエチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等が挙げられる。

一方、スチレンーアクリル系樹脂に前述した範囲を酸価を与えるエチレン系不飽和カルボン酸又はその無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。

顔料の配合量を一定にして比較した場合、溶融粘度-温度特性は、スチレンーアクリル系樹脂の化学組成、分子量、分子量分布等に依存する。本発明においては、用いるスチレンーアクリル系樹脂のこれらの因子を適宜選択し且つ組合せて、前述した溶融粘度-温度特性が得られるようとする。例えば、ポリスチレンは約82°CのTgを有するのに対して、アクリル系樹脂は高々数°CのTgを有するにすぎない。かくして、樹脂中のスチレン系単量体の比率を高めると、溶融粘度-温度プロットは高温側に移行する。また、用いる樹脂の分子量を高めると、溶融粘度は一般に高くなり、従って溶融粘度-温度プロットはやはり高温側に移行する。また、分子量分布が狭くなると、溶融粘度-温度プロットの傾斜が大きくなり、逆に分子量分布を広くすると、このプロットの傾斜は小さくなる。

50 本発明に用いるスチレンーアクリル系樹脂は、分子量の

尺度となるメルトイインデックス (ASTM D-1238, 150°C) が10乃至30g/10分、ガラス転移点が50乃至70°C、及び重量平均分子量と数平均分子量との比で表わされる分子量分布 ( $\Delta \text{MW} \nabla / \Delta \text{MN} \nabla$ ) が5乃至30の範囲内にある樹脂から成ることが好ましい。また、この樹脂は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ (GPC) による重量分子量測定で、比較的高分子量側と比較的低分子量側とに複数のピークを有する分子量分布を有することが望ましい。重量分子量分布において、高分子量側ピークは、一般に50,000以上、特に70,000以上の範囲にあり、一方低分子量側ピークは50,000以下、特に40,000以下でしかも高分子量側ピークよりも10,000以上低い低分子量にあることが望ましい。

このような分子量分布の共重合体は、単一の重合工程で、分子量分布を制御することによっても製造され得るが、一般には高分子量側のピークに対応する共重合体と低分子量ピークに対応する共重合体とをブレンドすることにより容易に得られる。

好適な定着用樹脂は、

(i) スチレンーアクリル系共重合体で  $\Delta \text{MW} \nabla$  が60,000乃至300,000のものと、

(ii) スチレンーアクリル系共重合体で  $\Delta \text{MW} \nabla$  が10,000乃至50,000のものとからなるブレンド物であり、特に共重合体 (i) と共に重合体 (ii) が10:90乃至70:30、特に10:90乃至60:40の重量比の範囲で存在するものである。

本発明において、顔料としては、着色用顔料、体质顔料、磁性顔料、導電性顔料の1種或いは2種以上の組合せを用いることができる。これらの顔料は勿論、上述した機能の2種以上を兼備えた顔料でもよく、例えばカーボンブラックは黒色顔料と共に導電性顔料としての機能をも兼ね備えており、四三酸化鉄は磁性顔料としての機能と共に、所謂鉄黒の名称からも明らかな通り、黒色顔料としての機能をも兼ね備えている。

着色顔料の適当な例は次の通りである。

黒色顔料

カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、アニリンブラック。

黄色顔料

黄鉛、亜鉛黄、カドミウムエロー、黄色酸化鉄、ミネラルフアストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジンイエローG、ベンジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ。

橙色顔料

赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダنسレンブリリアントオレンジRK、ベンジンオレンジG、インダンスレンブリリアントオレンジCK。

### 赤色顔料

ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッドカルシューム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3B。

### 紫色顔料

マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ。

### 青色顔料

紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、フォーストスカイブルー、インダンスレンブルーB C。

### 緑色顔料

クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイドグリーンレーキ、アナルイエローグリーンG。

### 白色顔料

亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛。

### 体质顔料

バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミニナホワイト。

磁性材料顔料としては、従来例えれば四三酸化鉄 ( $Fe_3O_4$ )、三二酸化鉄 ( $\gamma - Fe_2O_3$ )、酸化鉄亜鉛 ( $ZnFe_2O_4$ )、酸化鉄イットリウム ( $Y_3Fe_5O_{12}$ )、酸化鉄カドミウム ( $CdFe_2O_4$ )、酸化鉄ガドリニウム ( $Gd_3Fe_5O_{12}$ )、酸化鉄銅 ( $CuFe_2O_4$ )、酸化鉄鉛 ( $PbFe_{12}O_{19}$ )、酸化鉄ニッケル ( $NiFe_2O_4$ )、酸化鉄ネオジウム ( $NdFeO_3$ )、酸化鉄バリウム ( $BaFe_{12}O_{19}$ )、酸化鉄マグネシウム ( $MgFe_2O_4$ )、酸化鉄マンガン ( $MnFe_2O_4$ )、酸化鉄ランタン ( $LaFeO_3$ )、鉄粉 ( $Fe$ )、コバルト粉 ( $Co$ )、ニッケル粉 ( $Ni$ ) 等が知られているが、本発明においてもこれらの公知の磁性材料の微粉末の任意のものを用いることができる。

導電性顔料としては、上述したカーボンブラックの他に、導電処理を行ったそれ自体は非導電性の無機微粉末や各種金属粉等の任意のものが使用される。

顔料の配合量は、トナーの用途に応じて広い範囲内、一般に定着剤樹脂当り1乃至300重量%の範囲内で使用することができる。これらの範囲の内でも二成分系現像剤即ち磁性キャリアと組合せて使用するトナーとしての用途には、定着剤当り1乃至15重量%、特に2乃至10重量%の着色顔料を使用するのがよく、一方一成分系磁性トナーとしての用途には、定着剤樹脂当り50乃至300重量%、特に60乃至250重量%の磁性材料顔料を、必要により着色剤顔料や導電剤顔料と共に組合せて使用するのがよい。

顔料の配合量は、トナーの用途に応じて広い範囲内、一般に定着剤樹脂当り1乃至300重量%の範囲内で使用することができる。これらの範囲の内でも二成分系現像剤即ち磁性キャリアと組合せて使用するトナーとしての用途には、定着剤当り1乃至15重量%、特に2乃至10重量%の着色顔料を使用するのがよく、一方一成分系磁性トナーとしての用途には、定着剤樹脂当り50乃至300重量%、特に60乃至250重量%の磁性材料顔料を、必要により着色剤顔料や導電剤顔料と共に組合せて使用するのがよい。

9

本発明のトナーには、それ自身公知の他の配合剤を公知の処方に従って配合することができる。例えば、シリコンオイル、低分子量オレフィン樹脂類、各種ワックス等を離型性補助の目的で用いてもよい。

前述した共重合体と顔料とを混練し、この混練組成物を冷却した後、これを粉碎し、必要により篩分けすることによりトナーが得られる。勿論、不定形粒子の角取りを行なうために、機械的な急速攪拌を行なって特に差支はない。

トナー粒子の粒度は、解像力等にも関連するが、一般に5乃至35ミクロンの範囲にあることが望ましい。

本発明のトナーを用いる静電写真複写法において、静電潜像の形成はそれ自身公知の任意の方式で行なうことができ、例えば導電性基板上の光導電層を一様に荷電した後、画像露光して静電潜像を形成させることができる。静電像の現像は、一成分系磁性トナーの場合にはそのまま、二成分系トナーの場合には磁性キャリアと混合し、

10

このトナーの磁気ブラシを基板と接触させることにより容易に行われる。現像により形成されたトナー像は複写紙上に複写され、このトナー像を加熱ロールと接触させることにより定着が行われる。

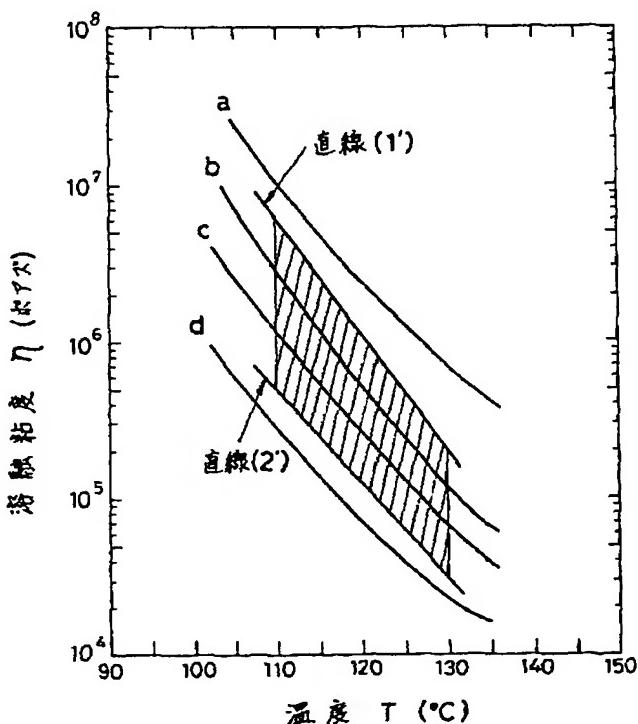
#### (発明の作用効果)

本発明の乾式トナーは、高速複写機における熱ロール定着方式に用いて、良好な熱定着性が得られると共に、長期使用中にもトナー同志のブロックやスペントトナーの発生が抑制される等、耐熱性、耐久性にも優れており、更にロール定着時におけるコールドオフセット及びホットオフセットも防止され鮮明な画像を形成し得る。本発明の乾式トナーは、複写速度が毎分当り3,000cmにも達する高速複写に有利に適用される。

#### 【図面の簡単な説明】

第1図は種々のスチレンーアクリル系樹脂とカーボブラックを混合したものについての溶融粘度-温度特性を示すグラフ図である。

【第1図】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 昭58-118651 (J P, A)  
特開 昭58-189647 (J P, A)  
特開 昭59-226358 (J P, A)